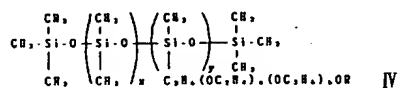
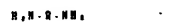
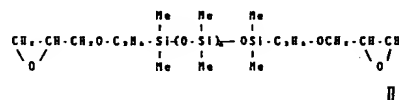
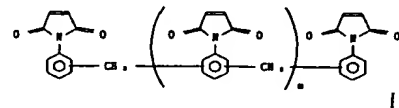


(54) MALEIMIDE RESIN COMPOSITION

(11) 3-103424 (A) (43) 30.4.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-240116 (22) 18.9.1989
 (71) FUJITSU LTD (72) AZUMA MATSUURA(3)
 (51) Int. Cl⁵. C08G59/20, C08G59/40, C08G59/50, C08G73/12

PURPOSE: To provide the title composition excellent in heat resistance, flexibility, hydrophobicity, crack resistance, etc., comprising each specific maleimide resin, epoxy-modified polysiloxane, diamine and silicone-based surfactant at a specified proportion.

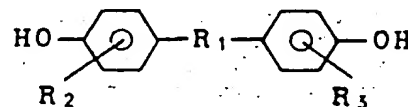
CONSTITUTION: The objective composition suitable for multiply laminating resins, electrically conductive pastes, etc., can be obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of a maleimide resin of formula I (m is 0-6) with (B) 5-80 pts.wt. of an epoxy-modified polysiloxane of formula II (Me is methyl; n is 5-300), (C) 10-95 pts.wt. of a diamine of formula III (R is 1-4C alkyl or aryl), and (D) 0. 2-10 pts.wt. of a silicone-based surfactant of formula IV (x, y, a and b are each 200-100000), and, if needed, furthermore, (E) 20-600 pts.wt. of an epoxy resin, and/or (F) such ingredient(s) as inorganic filler, curing promoter, coupling agent and/or releasant.

**(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE RESIN COMPOSITION**

(11) 3-103425 (A) (43) 30.4.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-241242 (22) 18.9.1989
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) TADASHI KATSUTA(3)
 (51) Int. Cl⁵. C08G59/62, C08K3/02, C08L63/00

PURPOSE: To obtain the title composition excellent in heat resistance and adherability, useful for fixed resistors, variable resistors, circuit substrates, etc., by dispersing electrically conductive powder in a resin composition comprising a specific synthetic resin and a specified amount of a bisphenol type epoxy resin.

CONSTITUTION: The objective composition based on electrically conductive powder-resin can be obtained by dispersing (A) electrically conductive powder in (B) a resin composition prepared by incorporating (1) 100 pts.wt. of a synthetic resin having a structure of the formula [R₁ is CH₂, C(CH₃)₂ or alkylene; R₂ and R₃ are each methylol or a group formed by etherification of methylol with an alcohol and resol-type phenolic resin] with (2) 5-50 pts.wt. of a bisphenol-type phenolic resin <5000 in epoxy equivalent.

**(54) CURABLE COMPOSITION**

(11) 3-103426 (A) (43) 30.4.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-239617 (22) 14.9.1989
 (71) ASAHI DENKA KOGYO K.K.(1) (72) KIYOSHI MUTO(2)
 (51) Int. Cl⁵. C08G59/66, C08G18/38, C08G59/40

PURPOSE: To provide the title composition good in storage stability, moisture-curable at room temperature, comprising each specific epoxy resin, protected amino group-contg. compound and hydrolyzable alkoxy group-contg. mercaptosilane/isocyanatemoified compound.

CONSTITUTION: The objective composition excellent in adhesivity and mechanical strength comprising (A) an epoxy resin having one or more epoxy groups, (B) a compound containing such protected amino group as to be converted to free amino group by ready hydrolysis in the presence of water, and (C) a hydrolyzable alkoxy group-contg. mercaptosilane/isocyanate-modified compound prepared by reaction between (1) an isocyanate-terminated urethane prepolymer and (2) a hydrolyzable alkoxy group-terminated mercaptosilane compound at an equivalent ratio isocyanate group/mercapto group = 1:(1.0-1.5).

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-103426

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 G 59/66
18/38
59/40

識別記号

NJK
NDQ
NHX

庁内整理番号

8416-4 J
7602-4 J
8416-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)4月30日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全15頁)

⑮ 発明の名称 硬化性組成物

⑯ 特 願 平1-239617

⑰ 出 願 平1(1989)9月14日

⑱ 発 明 者 武 藤 清 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内
⑱ 発 明 者 小 川 明 夫 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内
⑱ 発 明 者 鈴 木 弘 東京都荒川区東尾久8丁目10番9号 エー・シー・アール株式会社内
⑲ 出 願 人 旭電化工業株式会社 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
⑲ 出 願 人 エー・シー・アール株式会社 東京都荒川区東尾久8丁目10番9号
⑳ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

明 細 書

1. 発明の名称

硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

1 必須の構成成分として、

① 少なくとも分子内に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と、

② 水分の存在下で容易に加水分解して遊離のアミノ基に変わり得る保護アミノ基含有化合物と、

③ 末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(③-a)と末端に加水分解性のアルコキシ基を含有するメルカプトシラン化合物(③-b)をイソシアネート基/メルカプト基(当量比)=1/1.0~1.5の範囲で反応して得られる加水分解性アルコキシ基含有メルカプトシラン/イソシアネート変性の化合物

とを含有することを特徴とする硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は室温で湿気硬化可能なエポキシ樹脂硬化性組成物に関するものであり、詳しくは、貯蔵安定性にすぐれ、大気中の湿分で室温で容易に硬化しうる、一成分硬化系のエポキシ・珪素系ウレタンポリマー硬化性組成物に関するものである。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

従来湿気硬化系の一成分硬化系組成物としてシリコン、ウレタン系が一般に知られているがシリコン系の場合、耐候性はすぐれるが下地面への接着性が劣り機械的強度も不十分であり、又価格の面で問題がある。一方ウレタン系の場合は弾性はすぐれるが、機械的強度が劣り、又基材への接着性も不十分である。従って、いずれも目地材及びシーリング材として広く使用されているが機械的強度の面で構造用樹脂としては不適である。しかるにかかる構造用樹脂として一般にエポキシ樹脂が知られ、実用に供されているが、室温硬化の場合は二液性のため作業

性に難点があり、これまでにアミンをマスク化することによる一成分化の試みがなされてきたが貯蔵安定性及び硬化性のバランスが極めて困難で実用化に至っていない。

〔課題を解決するための手段〕

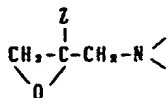
本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究の結果、貯蔵安定性、硬化性にすぐれ、構造用樹脂としての機械的強度、弾性を有し、ガラス、セラミック等に対しての接着性にすぐれる新規な一成分エポキシ/珪素硬化系の硬化性組成物を見出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、必須の構成成分として、

- ① 少なくとも分子内に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と、
- ② 水分の存在下で容易に加水分解して遊離のアミノ基に変わり得る保護アミノ基含有化合物と、
- ③ 末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(③-a)と末端に加水分解性のアルコキシ基を含有するメルカプトシラン

(ここにZは水素原子、メチル基、エチル基)で示される置換又は非置換のグリシジルエステル基を分子内に平均1個より多く有するエポキシ樹脂(1-2)、

式：



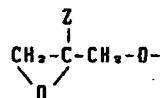
(ここにZは水素原子、メチル基、エチル基)で示されるN置換の置換又は非置換1,2-エポキシプロピル基を分子内に平均1個より多く有するエポキシ樹脂(1-3)等が含まれる。又エポキシ樹脂(1)の特に好ましいものはエポキシ当量180~500のエポキシ樹脂である。

上記置換又は非置換のグリシジルエーテル基を分子内に1個より多く有するエポキシ樹脂(1-1)は、フェノール性ヒドロキシル基をグリシジルエーテル化したエポキシ樹脂及びアルコール性ヒドロキシル基をグリシジルエーテル化したエポキシ樹脂が含まれ、かかるエポキ

シ化合物(③-b)をイソシアネート基/メルカプト基(当量比)=1/1.0~1.5、好ましくは1/1.0~1.2の範囲で反応して得られる加水分解性アルコキシ基含有メルカプトシラン/イソシアネート変性の化合物

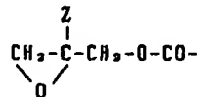
とを含有することを特徴とする硬化性組成物を提供するものである。

本発明に使用される少なくとも分子内に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂として好ましいものとしては、式：



(ここにZは水素原子、メチル基、エチル基)で示される置換又は非置換のグリシジルエーテル基を分子内に平均1個より多く有するエポキシ樹脂(1-1)、

式：



シ樹脂(1-1)の好ましい例としては、1個又は2個以上の芳香族核を有する多価フェノールのポリグリシジルエーテル(1-1-1)及び1個又は2個以上の芳香族核を有する多価フェノールと炭素数2~4個のアルキレンオキサイドとの付加反応により誘導せられるアルコール性ポリヒドロキシル化合物のポリグリシジルエーテル(1-1-2)等が挙げられる。

しかしてポリグリシジルエーテル(1-1-1)とは、例えば少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール(A)とエピハロヒドリン(b)とを水酸化ナトリウムの如き塩基性触媒乃至塩基性化合物の反応量の存在下に常法により反応せしめて得られる如きポリグリシジルエーテルを主反応生成物として含むエポキシ樹脂、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール(A)とエピハロヒドリン(b)とを三弗化窒素の如き酸性触媒の触媒量の存在下に常法により反応せしめて得られるポリハロヒドリンエーテルと水酸化ナトリウムの如き塩基性化合物と

を反応せしめて得られる如きエポキシ樹脂、或いは少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール(A)とエビハロヒドリン(b)をトリエチルアミンの如き塩基性触媒の触媒量の存在下に常法により反応せしめて得られるポリハロヒドリンエーテルと、水酸化ナトリウムの如き塩基性化合物とを反応せしめて得られる如きエポキシ樹脂である。

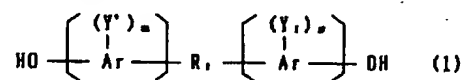
同様ポリグリシジルエーテル(1-1-2)とは、例えば少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールと炭素数2~4個のアルキレンオキサイドとの付加反応により誘導せられたポリヒドロキシル化合物(B)とエビハロヒドリン(b)とを三弗化硼素の如き酸性触媒の触媒量の存在下に常法により反応せしめて得られるポリハロヒドリンエーテルと、水酸化ナトリウムの如き塩基性化合物とを反応せしめて得られる如きポリグリシジルエーテルを主反応生成物として含むエポキシ樹脂である。

ここに少なくとも1個の芳香族核を有する多

価フェノール(A)としては、1個の芳香族核を有する単核多価フェノール(A-1)及び2個以上の芳香族核を有する多核多価フェノール(A-2)がある。

かかる単核多価フェノール(A-1)の例としては、例えばレゾルシノール、ハイドロキノ、パイロカテコール、フロログルシノール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレンなどが挙げられる。

また、多核多価フェノール(A-2)の例としては、一般式：



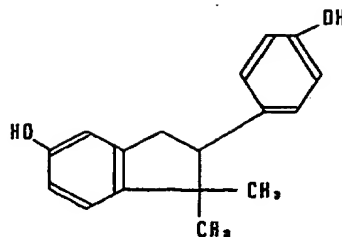
〔式中Arはナフチレン基及びフェニレン基の様な芳香族二価炭化水素で本発明の目的にはフェニレン基が好ましい。Y'及びYは同一又は異なっているもよく、メチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基のようなアルキル基なるべくは最高4個の炭

素原子を持つアルキル基、或いはハロゲン原子即ち塩素原子、臭素原子、沃素原子又は弗素原子、或いはメトキシ基、メトキシメチル基、エトキシ基、エトキシエチル基、n-ブトキシ基、アミルオキシ基の様なアルコキシ基なるべくは最高4個の炭素原子を持つアルコキシ基である。前記の芳香族二価炭化水素基の何れか又は両方に水酸基以外に置換基が存在する場合にはこれらの置換基は同一でも異なるものでもよい。a及びzは置換基によって置換できる芳香環(Ar)の水素原子の数に対応する0(零)から最大値までの値を持つ整数で、同一又は異なる値であることができる。R₁は例えば $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$,

$-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$ 、又はアルキレン基例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、2-エチルヘキサメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、或いはアルキリデン基例えばエチリデン基、プロピリ

デン基、イソプロピリデン基、イソブチリデン基、アミリデン基、イソアミリデン基、1-フェニルエチリデン基、或いは環状脂肪族基例えば1,4-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基、或いはハロゲン化されたアルキレン基或いはハロゲン化されたアルキリデン基或いはハロゲン化された環状脂肪族基或いはアルコキシ-及びアリールオキシ-置換されたアルキリデン基或いはアルコキシ-及びアリールオキシ-置換されたアルキレン基或いはアルコキシ-及びアリールオキシ-置換された環状脂肪族基例えばメトキシメチレン基、エトキシメチレン基、エトキシエチレン基、2-エトキシトリメチレン基、3-エトキシペンタメチレン基、1,4-(2-メトキシシクロヘキサン)基、フェノキシエチレン基、2-フェノキシトリメチレン基、1,3-(2-フェノキシシクロヘキサン)基、或いはアリール置換されたアルキレン基例えばフェニルエチレン基、2-フェニルトリメチレン基、1-フ

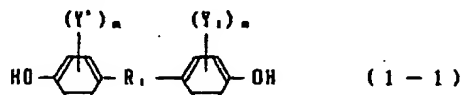
ニルペンタメチレン基、2-フェニルデカメチレン基、或いは芳香族基例えばフェニレン基、ナフチレン基、或いはハロゲン化された芳香族基例えば1,4-(2-クロロフェニレン)基、1,4-(2-ブロムフェニレン)基、1,4-(2-フルオロフェニレン)基、或いはアルコキシ及びアリールオキシ置換された芳香族基例えば1,4-(2-メトキシフェニレン)基、1,4-(2-エトキシフェニレン)基、1,4-(2-n-プロポキシフェニレン)基、1,4-(2-フェノキシフェニレン)基、或いはアルキル置換された芳香族基例えば1,4-(2-メチルフェニレン)基、1,4-(2-エチルフェニレン)基、1,4-(2-n-プロピルフェニレン)基、1,4-(2-n-ブチルフェニレン)基、1,4-(2-n-ドデシルフェニレン)基の様な二価炭化水素基などの二価の基であり、或いはR₁は例えば式



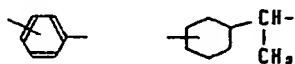
で表わされる化合物の場合の様に前記Ar基一つに融合している環であることもでき、或いはR₁はポリエトキシ基、ポリプロポキシ基、ポリチオエトキシ基、ポリブトキシ基、ポリフェニルエトキシ基の様なポリアルコキシ基であることもでき、或いはR₁は例えばポリジメチルシロキシ基、ポリジフェニルシロキシ基、ポリメチルフェニルシロキシ基の様な珪素原子を含む基であることができ、或いはR₁は芳香族環、第三アミノ基エーテル結合、カルボニル基又は硫黄又はスルホキシドの様な硫黄を含む結合によって隔てられた2個又はそれ以上のアルキレン基又はアルキリデン基であることができる]

で表わされる多核二価フェノールがある。

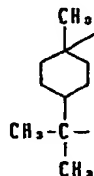
かかる多核二価フェノールであって特に好ましいのは一般式



(式中Y₁及びY₂は前記と同じ意味であり、n及びxは0~4の値であり、R₁はなるべくは1~3個の炭素原子を持つアルキレン基又はアルキリデン基或いは式



又は



で表わされる飽和基である)

で表わされる多核二価フェノールである。

かかる二価フェノールの例の中には普通商品

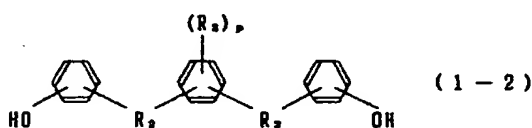
名ビスフェノールAと称する2,2'-ビス-(p-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス-(2-ヒドロキシフェニル)-メタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、ビス-(4-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-3-メトキシフェニル)-メタン、1,1'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、1,2'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、1,1'-ビス-(4-ヒドロキシ-2-クロロフェニル)-エタン、1,1'-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-エタン、1,3'-ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2'-ビス-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2'-ビス-(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2'-ビス-(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2'-ビス-(2-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2'-ビス-(4-ヒ

ドロキシナフチル) -プロパン、2,2 -ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -ペンタン、3,3 -ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -ペンタン、2,2 -ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -ヘプタン、ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -メタン、ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -シクロヘキシルメタン、1,2 -ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -1,2 -ビス- (フェニル) -プロパン、2,2 -ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルプロパンの様なビス- (ヒドロキシフェニル) アルカン或いは4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2'-ジヒドロキシビフェニル、2,4'-ジヒドロキシビフェニルの様なジヒドロキシビフェニル或いはビス- (4-ヒドロキシフェニル) -スルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、クロル-2,4 -ジヒドロキシジフェニルスルホン、5-クロル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3'-クロル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの様なジ- (ヒドロキシフェニル)

-スルホン或いはビス- (4-ヒドロキシフェニル) -エーテル、4,3'- (又は4,2'-又は2,2'-ジヒドロキシジフェニル) エーテル、4,4'-ジヒドロキシ-2,6 -ジメチルジフェニルエーテル、ビス- (4-ヒドロキシ-3-イソプロチルフェニル) -エーテル、ビス- (4-ヒドロキシ-3-イソプロビルフェニル) -エーテル、ビス- (4-ヒドロキシ-3-クロルフェニル) -エーテル、ビス- (4-ヒドロキシ-3-フルオルフェニル) -エーテル、ビス- (4-ヒドロキシ-3-ブロムフェニル) -エーテル、ビス- (4-ヒドロキシナフチル) -エーテル、ビス- (4-ヒドロキシ-3-クロルナフチル) -エーテル、ビス- (2-ヒドロキシビフェニル) -エーテル、4,4'-ジヒドロキシ-2,8 -ジメトキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-2,5 -ジエトキシジフェニルエーテルの様なジ- (ヒドロキシフェニル) -エーテルが含まれ、また1,1 -ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -2-フェニルエタン、

1,3,3 -トリメチル-1- (4-ヒドロキシフェニル) -8-ヒドロキシインダン、2,4 -ビス- (p-ヒドロキシフェニル) -4-メチルペンタンも適当である。

更に又かかる多核二価フェノールであって好ましい他の一群のものは一般式



(ここにR₁はメチル又はエチル基、R₂は炭素数1~9個のアルキリデン基又はその他のアルキレン基、pは0~4)

で示されるもので、例えば1,4 -ビス- (4-ヒドロキシベンジル) -ベンゼン、1,4 -ビス- (4-ヒドロキシベンジル) -テトラメチルベンゼン、1,4 -ビス- (4-ヒドロキシベンジル) -テトラエチルベンゼン、1,4 -ビス- (p-ヒドロキシシクミル) -ベンゼン、1,3 -ビス- (p-ヒドロキシシクミル) -ベンゼン等

が挙げられる。

その他の多核多価フェノール(A-2)に含まれるものとしては、例えばフェノール類とカルボニル化合物との初期縮合物類(例:フェノール樹脂初期縮合物、フェノールとアクロレインとの縮合反応生成物、フェノールとグリオキサール縮合反応生成物、フェノールとペンタジアルの縮合反応生成物、レゾルシノールとアセトンの縮合反応生成物、キシレン-フェノール-ホルマリン初期縮合物)、フェノール類とポリクロルメチル芳香族化合物の縮合反応生成物(例:フェノールとビスクロルメチルキシレンとの縮合反応生成物)等を挙げることができる。

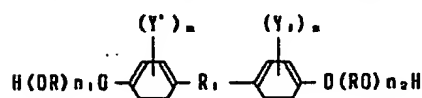
而して、ここにポリヒドロキシル化合物(B)とは、上記の少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール(A)とアルキレンオキサイドとをOH基とエポキシ基との反応を促進する如き触媒の存在下に反応せしめて得られるエーテル結合によって該フェノール残基と結合されてい

る $-ROH$ (ここに R はアルキレンオキサイドに由来するアルキレン基) 或いは (及び) $-(RO)_nH$ (ここに R はアルキレンオキサイドに由来するアルキレン基で一つのポリオキシアルキレン鎖は異なるアルキレン基を含んでいてもよい、 n はオキシアルキレン基の重合数を示す2又は2以上の整数) なる原子群を有する化合物である。この場合、当該多価フェノール(A) とアルキレンオキサイドとの割合は1:1 (モル:モル) 以上とされるが、好ましくは当該多価フェノール(A) の OH 基に対するアルキレンオキサイドの割合は1:1~10、好ましくは1:1~3 (当量:当量) である。

ここにアルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなどがあるが、これらが該多価フェノール(A) と反応してエーテル結合をなす場合側鎖を生ずるものが特に好ましく、その様なものとしてはプロピレンオキサイド、1,2-ブチレンオキサイド、2,3-ブチレンオキサ

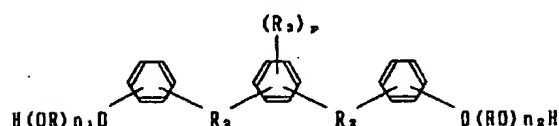
イドがあり、殊にプロピレンオキサイドが好ましい。

かかるポリヒドロキシル化合物であって、特に好ましい一群のものは、一般式



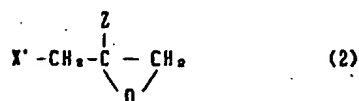
(式中 Y' , Y , m , z 及び R_1 は前記(1-1)式のそれと同じであり、 R は炭素数2~4個のアルキレン基、 n_1 及び n_2 は1~3の値である) で表わされるポリヒドロキシル化合物である。

更にまたかかるポリヒドロキシル化合物であって好ましい他の一群のものは、一般式



(式中 R_3 , R_2 , p は前記(1-2)式のそれと同じであり、 R は炭素数2~4個のアルキレン基、 n_1 及び n_2 は1~3の値である) で表わされるポリヒドロキシル化合物である。

また、ここにエビハロヒドリン(b) とは、一般式:



(ここに Z は水素原子、メチル基、エチル基、 X' はハロゲン原子である)

で表わされるものであり、かかるエビハロヒドリン(b) の例としては、例えばエピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、1,2-エポキシ-2-メチル-3-クロルプロパン、1,2-エポキシ-2-エチル-3-クロルプロパンなどが挙げられる。

上記エビハロヒドリン(b) と多価フェノール(A) 或いはポリヒドロキシル化合物(B) との反応を促進する酸性触媒としては、三弗化硼素、塩化第二錫、塩化亜鉛、塩化第二鉄の如きルイス酸、これらの活性を示す誘導体(例: 三弗化硼素-エーテル錯化合物) 或いはこれらの混合物等を用いることができる。

また同様エビハロヒドリン(b) と多価フェノール(A) との反応を促進する塩基性触媒としては、アルカリ金属水酸化物(例: 水酸化ナトリウム)、アルカリ金属アルコラート(例: ナトリウムエチラート)、第三級アミン化合物(例: トリエチルアミン、トリエタノールアミン)、第四級アンモニウム化合物(例: テトラメチルアンモニウムブロマイド)、或いはこれらの混合物を用いることができ、しかしてかかる反応と同時にグリシジルエーテルを生成せしめるか、或いは反応の結果生成したハロヒドリンエーテルを脱ハロゲン化水素反応によって閉環せしめてグリシジルエーテルを生成せしめる塩基性化合物としてはアルカリ金属水酸化物(例: 水酸化ナトリウム)、アルミン酸アルカリ金属塩(例: アルミン酸ナトリウム) 等が都合よく用いられる。

しかして、これらの触媒乃至塩基性化合物は、そのまま或いは適当な無機或いは(及び)有機溶媒溶液として使用することができるのは勿論

である。

又、置換又は非置換のグリシジルエステル基を分子内に平均1個より多く有するエポキシ樹脂(1-2)には、脂肪族ポリカルボン酸或いは芳香族ポリカルボン酸のポリグリシジルエステル等があり、例えば前記一般式(2)で示されるエビハロヒドリン(b)とメタクリル酸とから合成されるグリシジルメタアクリレートを重ねせしめて得られる如きエポキシ樹脂も含まれる。

又、N置換の置換又は非置換1,2-エポキシプロピル基を分子内に平均1個より多く有するエポキシ樹脂(1-3)の例としては、芳香族アミン(例えばアニリン又は核にアルキル置換基を有するアニリン)と上記一般式(2)で示されるエビハロヒドリン(b)とから得られるエポキシ樹脂、芳香族アミンとアルデヒドとの初期縮合物(例えばアニリン-ホルムアルデヒド初期縮合体、アニリン-フェノール-ホルムアルデヒド初期縮合体)とエビハロヒドリン(b)とから得られるエポキシ樹脂等が挙げられる。

めに用いられるポリアミン化合物としては、脂肪族系、芳香族系、脂環族系のいずれであってもよい。該ポリアミン化合物は、エポキシ樹脂と硬化反応を行う1個以上の第1級アミノ基を有することが必要であるが、第1級アミノ基当量で約30~1000の範囲であることが好ましい。又、該ポリアミン化合物は数平均分子量で4000以下、好ましくは3000以下の範囲内であることが好ましい。しかるに好適に使用し得るポリアミン化合物として、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、1,2-ジアミノプロパン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン等の脂肪族ポリアミン類、m, p-キシリレンジアミン等の芳香族ポリアミン類、イソホロンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘ

その他「エポキシ樹脂の製造と応用」(堀内弘編)に記載されている如き種々のエポキシ樹脂等の従来公知の隣接エポキシ基含有エポキシ樹脂が使用される。

本発明に用いられる水分の存在下で容易に加水分解して遊離のアミノ基に変わり得る保護アミノ基含有化合物としては、下記式(II)



(式中、R₁は水素原子又はアルキル基、シクロアルキル基等の1価の炭化水素基を表し、R₂はアルキル基、シクロアルキル基等の1価の炭化水素基を表す)

で表される基を少なくとも1分子内に1個以上有するケチミン化合物類、アルジミン化合物類が挙げられる。また必ずしも必須ではないが同一分子内に第2級アミノ基をケトン類、アルデヒド類で保護したエナミン化合物類を含有しても良い。

上記の保護アミノ基含有化合物を製造するた

キサン、1,4-ビスアミノプロピルピペラジン、1,3-ビスアミノシクロヘキサン、ジ- (アミノシクロヘキシル) メタン、3,3'-ジメチルジ- (アミノシクロヘキシル) メタン、1-シクロヘキシルアミノ-3-アミノプロパン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロペンタン、ジ- (アミノシクロヘキシル) メタン、ジ- (アミノシクロヘキシル) スルホン、1,3-ジ- (アミノシクロヘキシル) プロパン、4-イソプロピル-1,2-ジアミノシクロヘキサン、2,4-ジアミノ-シクロヘキサン、N,N'-ジエチル-1,4-ジアミノシクロヘキサン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3-アミノメチル-3,3,5-トリメチル-シクロヘキシルアミン等の脂環族ポリアミン類、ポリオキシブチレンジアミン等のポリエーテルジアミン類が挙げられる。

前記ポリアミン化合物の中で分子内に第2級アミノ基を含有する場合はケトン化合物又はアルデヒド化合物により第2級アミノ基をエナミ

ン化するか、或いはエポキシ基含有化合物、イソシアネート基含有化合物、ビニール基含有化合物等と反応させたアダクト化合物を使用することが望ましい。

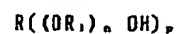
前記したポリアミン化合物をケチミン化、アルジミン化、エナミン化するために使用し得るケトン化合物としては、通常用いられる任意のケトン類、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、アセトフェノン、トリメチルシクロヘキサノン等が挙げられる。又、アルデヒド化合物類としてはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。

ポリアミン化合物とこれらのケトン類、アルデヒド類との反応は公知の方法によって行うことができ、その際存在する第1級アミノ基の実質的にすべてが該ケトン類、アルデヒド類と反

応するよう量的割合、および反応条件を用いることが望ましく、例えば反応混合物から縮合による水を共沸蒸留によって連続的に除去することによって腐蝕することができる。

本発明に用いられる末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーとして好ましいものは、ポリヒドロキシ化合物とポリイソシアネート化合物とを通常のNCO含有ウレタンプレポリマーの製法と同様に反応せしめて得られるイソシアネート基1~10重量%、平均分子量600~7000のものである。

上記ポリヒドロキシ化合物の好ましいものとして、例えば一般式



(ここにRは多価アルコール残基；(OR)_pは炭素数2~4個のアルキレン基を有するオキシアルキレン基よりなるポリオキシアルキレン鎖；nはオキシアルキレン基の重合度を示す数で分子量が100~6,000となるに相当する数である；pは好ましくは2~4)

で示されるポリエーテルポリオールがある。

上記一般式中に対応する多価アルコールの好ましい例としては、例えば脂肪族二価アルコール(例：エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ネオペンタングリコール)、三価アルコール(例：グリセリン、トリオキシイソブタン、1,2,3-ブタントリオール、1,2,3-ペンタントリオール、2-メチル-1,2,3-プロパントリオール、2-メチル-2,3,4-ブタントリオール、2-エチル-1,2,3-ブタントリオール、2,3,4-ペンタントリオール、2,3,4-ヘキサントリオール、4-プロピル-3,4,5-ヘプタントリオール、2,4-ジメチル-2,3,4-ペンタントリオール、ペンタメチルグリセリン、ペンタグリセリン、1,2,4-ブタントリオール、1,2,4-ペンタントリオール、トリメチロールプロパン等)、四価アルコール(例：エリトリット、ペンタエリトリット、1,2,3,4-ペンタンテトラオール、2,3,4,5-ヘキサントテトラオール、1,2,3,5-ペ

ンタンテトラオール、1,3,4,5-ヘキサントテトラオール等)、五価アルコール(例：アドニット、アラビット、キシリット等)、六価アルコール(例：ソルビット、マンニット、イジット等)等が挙げられる。

又、上記多価アルコールとして好ましいのは2~4価のアルコールであり、特にプロピレングリコール、グリセリン等が好ましい。

又、上記一般式で示されるポリエーテルポリオールは、かかる多価アルコールに、常法により炭素数2~4個のアルキレンオキシドを、所望の分子量となるように付加せしめることによって製造することができる。

又、炭素数2~4個のアルキレンオキシドとしては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドが挙げられるが、特にプロピレンオキシドを使用するのが好ましい。

又、上記ポリヒドロキシ化合物の好ましいものとして、例えばポリカルボン酸と多価アルコ

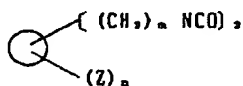
ールから製造される従来公知のポリエステルポリオール或いはラクタム類から得られるポリエステルポリオール等が挙げられる。

かかるポリカルボン酸としては、例えばベンゼントリカルボン酸、アジピン酸、琥珀酸、スベリン酸、セバシン酸、確酸、メチルアジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、アゼライン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、チオジプロピオン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸又はこれらに類する任意の適当なカルボン酸を使用することができる。

又、多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ビス(ヒドロキシメチルクロールヘキサン)、ジエチレングリコール、2,2-ジメチルプロピレングリコール、1,3,6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、グリセリン又はこれらに類

(ここに○はベンゼン環或いはナフタレン環、
-NCOは核置換のイソシアネート基、Zは核置換
のハロゲン原子或いは炭素数3以下のアルキル
或いはアルコキシ基、nは0、1又は2)で
示されるジイソシアネート(例えば2,4-トル
イレンジイソシアネート、2,6-トルイレンジ
イソシアネート、1,4-ナフチレンジイソシア
ネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、
1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フ
ェニレンジイソシアネート、1-イソプロピル
ベンゾール-2,4-ジイソシアネート)；

一般式



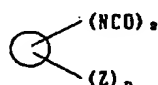
(ここに○はベンゼン環或いはナフトレン環、
-CH₂)、NCO は核置換のアルキレンイソシアネ
ート基、Z は核置換のハロゲン原子或いは炭素
数3以下のアルキル或いはアルコキシル基、m
は1又は2、n は1又は2) で示されるジイソ
シアネート (例: ω, ω'-ジイソシアネート

する任意の適当な多価アルコールを使用することが出来る。

また、さらに好ましいポリヒドロキシ化合物としてテトラヒドロフランを開環重合して得られるポリテトラメチレングリコール、カプロラクトンを開環重合して得られるポリカプロラクトングリコール、水酸基末端液状ポリブタジエン、ヒマシ油等の水酸基含有グリセライド等が挙げられる。

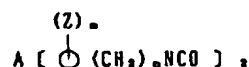
本発明で使用するウレタンプレポリマーは、例えば上記の如きポリエーテルポリオールかポリエステルポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトングリコール、水酸基末端液状ポリブタジエン或いはこれらの混合物或いは更にこれらとヒマシ油等のOH基含有グリセライド類との混合物と、ポリイソシアネート化合物とを反応せしめて得ることが出来る。

ここにポリイソシアネート化合物としては、
一般式



—1.2—ジメチルベンゼン、 ω , ω' —ジイソシアネート—1.3—ジメチルベンゼン) :

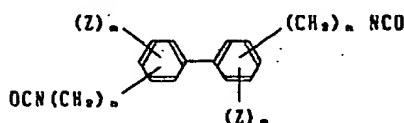
一般式



(ここに Aは $-\text{CH}_2-$ 又は $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ の如き炭素

数3以上のアルキレン基、○はベンゼン環或いはナフタレン環、Zは枝置換のハロゲン原子或いは炭素数3以下のアルキル或いはアルコキシ基、 m 及び n は0、1又は2)で示されるジイソシアネート(例: 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジクロルジフェニルジメチルメタン-4,4'-ジイソシアネート)、

一般式



(ここに Z は核置換のハロゲン原子或いは炭素数 3 以下のアルキル或いはアルコキシ基、 n は 0 又は 1、 m は 0、1 又は 2) で示されるジイソシアネート (例: ビフェニル-2,4'-ジイソシアネート、ビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシビフェニル-4,4'-ジイソシアネート)、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアネート、上記イソシアネートに含まれる芳香環を水添して得られる如きジイソシアネート (例: ジシクロヘキサン-4,4'-ジイソシアネート、 ω, ω' -ジイソシアネート-1,2-ジメチルシクロヘキサン、 ω, ω' -ジイソシアネート-1,3-ジメチルシクロヘキサン)、2 モルのジイソシアネートと 1 モルの水の反応によって得られる置換尿素基を含むジイソシアネート (例: 1 モルの水と 2 モルの 2,4-トールイレンジイソシアネートとの反応によって得られる尿素ジイソシアネート)、芳香族ジイソシアネートを公知の方法で 2 分子重合

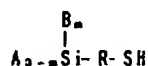
して得られるウレトジオンジイソシアネート、プロパン-1,2-ジイソシアネート、2,3-ジメチルブタン-2,3-ジイソシアネート、2-メチルペンタン-2,4-ジイソシアネート、オクタン-3,6-ジイソシアネート、3,3-ジニトロペンタン-1,5-ジイソシアネート、オクタン-1,6-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン等が挙げられる。

このようなポリイソシアネート化合物及び前記のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等のポリヒドロキシル化合物とから得られる末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーは通常の方法により製造することができる。ウレタンプレポリマー生成反応を行う場合、反応温度は通常 40~140℃、好ましくは 60~120℃である。ウレタンプレポリマー生成反応を行うに際し、反応を促進するために

公知のウレタン重合用触媒、例えばジブチルスズジラウレート、第一スズオクトエート、スタナスオクトエートなどの有機金属化合物、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデセン-7 などの第三級アミン系化合物を使用することも可能である。

上記ウレタンプレポリマーの分子量は 600 未満では可塑性が出ず、7000 を越えるとエポキシ樹脂との相溶性が失われる。

上記末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーとブロック反応する末端に加水分解性のアルコキシ基を含有するメルカプトシラン化合物として好ましいものは、例えば一般式:



(ここに A はメトキシ基、エトキシ基、 β -メトキシエトキシ基等で示される炭素数 1~6 の

アルコキシ基、B はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等で示される炭素数 1~12 のアルキル基、 n は 0、1、2 の整数、R はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等で示される炭素数 1~12 のアルキレン基) で示される化合物が挙げられ、これらの二種以上の混合物も含まれる。

本発明においてメルカプトシラン/イソシアネート変性化合物のブロック化反応は公知の反応方法により行われる。反応温度は、50~150℃が好ましく更に好ましくは 70~120℃で、反応時間は 1~7 時間程度で行うのが好ましい。当量比はイソシアネート基/メルカプト基 = 1/1.0~1.5 好ましくは 1/1.0~1.2 である。メルカプトシラン化合物は上記反応の任意の段階でウレタンプレポリマーに添加し反応させ、加水分解性アルコキシ基含有メルカプトシラン/イソシアネート変性化合物を得ることができる。

添加方法としては、所定の重合終了時に添加

するか、或いは重合初期に添加するか、又は重合初期に一部添加し重合終了時に残部を添加するなどの方法が可能である。反応に際し、公知のウレタン重合用触媒を添加して反応を促進することも可能である。

本発明の組成物は大気中に暴露されると大気中の水分の作用により3次元的に網状組織を形成し硬化する。硬化速度は、大気温度、相対湿度及び加水分解性基（保護アミン類、アルコキシシラン類）の種類及び配合量を考慮する必要がある。特に加水分解性アルコキシ基含有メルカプトシラン／イソシアネート変性化合物の中でもアルコキシ基がメトキシ基であることが好ましい。

又、本発明の組成物は実際に使用する時まで水と接触しないよう無水の状態で保存しなければならない。貯蔵の際の保存性をより安定にするため、脱水剤を添加してもよい。かかる脱水剤としてビニール系シラン類或いはオルソギ酸メチル、オルソギ酸エチル類が併用される。

アミノ基に変わり得る保護アミノ基含有化合物5～80重量部、好ましくは10～50重量部、
③ 加水分解性アルコキシ基含有メルカプトシラン／イソシアネート変性の化合物10～200重量部、好ましくは30～150重量部である。

又、必ずしも必須ではないが、脱水剤として用いられるビニールシラン類、ギ酸エステル類、珪酸エステル類の配合量は1～150重量部、基材への密着性改良剤として用いられるシランカップリング剤の配合量は0.5～30重量部、好ましくは1～15重量部である。

更に、本発明を実用化するために種々の充填剤、顔料を配合し、変性することができる。充填剤としては、フェームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜

鉛、およびシラスバルーンなどの如き充填剤；さらに本発明の組成物は基材に対する接着性、特に有機物表面への接着性を改良する目的でアミノアルコキシシラン類、エポキシアルコキシシラン類、メルカプトアルコキシシラン類又はこれらの共重合体であるアルコキシシラン誘導体類を含有しても良い。

本発明の組成物は珪素末端化合物のシラノール縮合を促進するため、シラノール縮合触媒を含有することが好ましい。シラノール縮合触媒としてアルキルチタン酸塩、有機珪素チタン酸塩、オクチル酸錫、ジブチル錫ラウレート、及びジブチル錫マレエート、ジブチル錫フタレートなどのカルボン酸の金属塩、ジブチル錫オキサイド等の錫化合物及びジブチルアミン—2—エチルヘキソエートの如きアミン塩等が使用される。

本発明の組成物中の各構成成分の割合は特に限定されないが、

- ① エポキシ樹脂100重量部、
- ② 水分の存在下で容易に加水分解して遊離の

鉛華、およびシラスバルーンなどの如き充填剤；石棉、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤が使用できる。

これら充填剤で強度の高い硬化組成物を得たい場合には、主にフェームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレイ、クレイ、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤をメルカプトシラン／イソシアネート変性化合物100重量部に対し、1～100重量部の範囲内で使用すれば好ましい結果が得られる。又、低強度で伸びが大である硬化性組成物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーンなどから選ばれる充填剤をメルカプトシラン／イソシアネート変性化合物100重量部に対し5～200重量部の範囲内で使用すれば好ましい結果が得られる。もちろんこれら充填剤は、1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

本発明において、可塑剤を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きく出来たり、多量の充填剤を混入出来たりするのでより有効である。該可塑剤としては、一般によく使用されているものであり、例えばジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレートなどの如きフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチルなどの如き脂肪族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステルなどの如きグリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの如き脂肪族エステル類；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニルなどの如きリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジルなどの如きエポキシ可塑剤；塩素化パラフィンなどの可塑剤が単独又は2種類以上の混合物の形で任意に使用出来る。可塑剤量は、メルカプトシラン／イソシアネート変

性化合物100重量部に対し、0～100重量部の範囲で使用すると好ましい結果が得られる。

本発明の組成物では上記必須成分以外に充填剤、可塑剤、縮合触媒が主に使用されるが、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂などの如き接着付与剤、顔料、老化防止剤、紫外線吸収剤などの添加剤を含有することもできる。

〔作用及び効果〕

本発明の組成物は大気中に暴露されると大気中の湿分でしかも常温で容易に硬化し得る。

その硬化機構は、大気中の湿分が保護アミノ基含有化合物を加水分解して遊離のアミノ基を形成し、このアミノ基がエポキシ樹脂のエポキシ基と反応するときに、メルカプトシラン／イソシアネート変性化合物と反応し、アミノ基とイソシアネート基が尿素結合を作り、解離したメルカプト基がエポキシ基と反応する。

さらに、大気中の湿分がメルカプトシラン／イソシアネート変性化合物のアルコキシ基と反応し、架橋密度が大きい硬化物が得られる。

このため本発明の組成物は、一成分硬化系のシリコン系及びウレタン系に比較して、下地面への接着性、機械的強度に優れ、また、エポキシ樹脂－ケチミン系の一成分硬化系に比較して貯蔵安定性、硬化性に優れている。

〔実施例〕

以下に製造例及び実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

尚、例中の「部」及び「%」は特記しない限り重量基準である。

製造例1

ポリプロピレングリコール（分子量：2000）1000部とトルイレンジイソシアネート（分子量：174）174部とを攪拌機、温度計及び窒素導入管を付した2ℓの四つ口フラスコで70℃、5時間反応してイソシアネート当量1174（NCO含量3.6%）のウレタンプレポリマーを得、続いてγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（分子量：196）196部とジブチルスズジラウ

レート2部を加え70℃、5時間反応して、赤外線吸収スペクトルによりイソシアネート基が完全に消失した。メルカプトシラン／イソシアネート変性化合物Aを得た。

製造例2

ポリテトラメチレングリコール（分子量：2000）1000部と、トルイレンジイソシアネート（分子量：174）174部とを製造例1と同様に反応してイソシアネート当量1174（NCO含量3.6%）のウレタンプレポリマーを得、続いてγ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン（分子量：180）180部と、ジブチルスズジラウレート2部を加え、製造例1と同様に反応してメルカプトシラン／イソシアネート変性化合物Bを得た。

製造例3

ヘキサメチレンジアミン（分子量：116）116部、メチルイソブチルケトン（分子量：100）200部、ベンゼン50部を攪拌機と温度計、分水器を付した四つ口フラスコにて、120℃×10時

間脱水反応をし、続いて120℃、50mmHg×1時間減圧脱溶剤して保護アミノ基含有化合物Cを得た。

実施例1

エポキシ樹脂（アデカレジ EP-4100：旭電化工業製ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量190）100部と製造例1で製造したメルカプトシラン／イソシアネート変性化合物A 50部、炭酸カルシウム100部、酸化チタン10部を真空ニーダーで30Torr以下で混練し、製造例-3で製造した、保護アミノ基含有化合物C 20部、脱水剤ビニルトリメトキシシラン（KBM-1003：信越化学工業製）1部、ジブチルスズオキサイド1部を加え、混練して一成分エポキシ／ウレタン／珪素組成物を得た。

得られた組成物について、下記方法により物性を評価した。その結果を表-1に示す。

<評価方法>

硬化時間：25℃、湿度60%で表面から3mm厚の深さまで硬化する時間を測定した。

比較例3

市販品のポリウレタンシーリング材について評価した。

結果を表-1に示す。

表-1に示されるように、メルカプトシラン／イソシアネート変性化合物の量を増やすと可撓性が増す。一方、エポキシ／ケチミン組成物は硬化が遅く、保存安定性も悪い。また、メルカプトシランだけを使用した場合接着性が悪いことが分かる。

また、比較試験をしたポリウレタンシーリング材は、3mm厚の深さまでの硬化が遅く、保存安定性も本発明のものに比較して悪いことが判明した。

硬度ShoreA：25℃、湿度60%で7日間硬化後の硬度ShoreAを測定した。

保存安定性：40℃、3週間保存後の組成物の状態を観察した。

変化なし：○

増粘：△

ゲル化：×

接着強度：H型モルタルテストピース使用、25℃、湿度60%で7日間硬化後の接着強度を測定した。

実施例2、3、4

表-1に示す配合で実施例-1と同様に硬化性組成物を製造し、さらにそれらの評価を行った。

結果を表-1に示す。

比較例1、2

表-1に示す配合で実施例-1と同様に硬化性組成物を製造し、さらにそれらの評価を行った。

結果を表-1に示す。

表 - 1

	実施例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4	比較例-1	比較例-2	比較例-3
アデカレジ EP-4100	100	100	100	100	100	—	市販のポリウレタンシーリング材
メルカプトシラン/ イソシアネート変性化合物A	50	100	150	200	—	100	
炭酸カルシウム	100	138	165	200	70	70	
酸化チタン	10	10	10	10	10	10	
ビニルトリメトキシシラン KBM-1003	1	1	1	1	—	1	
ジブチルスズオキサイド	0.5	1	1.5	2	—	1	
保護アミノ基含有化合物 C	20	20	20	20	20	—	市販のポリウレタンシーリング材
硬化時間 (3mm厚の深さ)	24時間	24時間	24時間	24時間	5日以上	3日	
硬度 ShoreA	95	90	85	70	100<	10	
保存安定性 (40℃×3週間)	○	○	○	○	×	○	
接着強度 (kg/cm ²)	20	18	16	13	25	—	15

実施例 5～11

表-2に示される配合で、実施例-1と同様に硬化性組成物を製造し、さらにそれらの評価を行った。

結果を表-2に示す。

評価方法は硬化時間、硬度、保存安定性は表-1と同様に行い、接着性はアルミ板、ガラス板、モルタル板に3mm厚になるよう均一に塗布し、25℃、湿度60%で7日間硬化後、剝離試験し、次の評価を行った。

凝集破壊 : ○

半凝集破壊 : △

界面剝離 : ×

比較例 4～5

表-2に示される配合で、実施例-1と同様に硬化性組成物を製造し、さらにそれらの評価を行った。

結果を表-2に示す。

表-2に示されるように、シラン化合物を添加した場合、ガラス板、アルミ板に対する接着

性がさらに良好となる。一方、エポキシ/ケチミン組成物は硬化が遅くガラス板、アルミ板に対し接着性が悪い。

表 - 2

	実施例-5	実施例-6	実施例-7	実施例-8	実施例-9	実施例-10	実施例-11	比較例-4	比較例-5
アデカレジンEP-4100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
メルカプトシラン/イソシアネート 反応化合物A	—	—	—	—	100	100	100	—	—
メルカプトシラン/イソシアネート 反応化合物B	100	100	100	100	—	—	—	—	—
炭酸カルシウム	100	100	100	100	100	100	100	100	100
酸化チタン	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ビニルトリメトキシシラン	1	1	1	1	1	1	1	—	—
ジブチルスズオキサイド	1	1	1	1	1	1	1	—	—
保護アミノ基含有化合物C	20	20	20	20	20	20	20	20	20
シ ラ ン 化 合 物	γ-グリシドキシプロピルトリ メトキシシラン	2	—	—	2	—	—	—	2
	γ-アミノプロピルトリメトキ シラン	—	—	2	—	2	—	—	—
	γ-アミノプロピルトリメトキ シラン/ビニルトリメトキシ シラン=1mol/1molの反応物	—	—	2	—	—	2	—	—
硬化時間 (3mm厚の深さ)	24時間	24時間	24時間	24時間	24時間	24時間	24時間	5日以上	5日以上
硬度ShoreA	93	93	93	93	90	90	90	100<	100<
保存安定性 (40℃×3週間)	○	○	○	○	○	○	○	×	×
接 着 性	ガラス板	△	○	○	○	○	○	×	△
	アルミ板	△	○	○	○	○	○	×	×
	モルタル板	○	○	○	○	○	○	×	△

実施例12~13

表-3に示す配合で、実施例1と同様に硬化性組成物を製造し、さらにそれらの評価を表-1の方法と同様に行った。

結果を表-3に示す。

表 - 3

	実施例-12	実施例-13
エビコート828 *	100	100
メルカプトシラン/イソシアネート 反応化合物A	100	100
炭酸カルシウム	100	100
ビニルトリメトキシシラン	1	1
ジブチルスズオキサイド	1	1
保護アミノ基含有化合物 D **	11	—
保護アミノ基含有化合物 B ***	—	20
硬化時間 (3mm厚の深さ)	23時間	28時間
硬度ShoreA	95	92
保存安定性 (40℃×3週間)	○	△
接着強度 (kg/cd)	21	15

* シェル化学製ビスフェノールA型エポキシ樹脂
エポキシ当量190

** ケチミン シェル化学製 H-2 (商品名)

*** ケチミン シェル化学製 H-3 (商品名)

出願人代理人 古 谷 繁